

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-1664

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/22			H 0 5 B 33/22	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-154024

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月14日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 姫島 義夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小濱 亨

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 藤森 茂雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 発光素子、ディスプレイおよびバックライト

(57) 【要約】

【課題】 電気エネルギーの利用効率が高く長時間の駆動にも安定な発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の間に発光を司る物質からなり、これらを合わせた膜厚が1 μ m以下、最大発光ピークが400～700 nm、発光効率が0.1 lm/W以上である発光素子において、発光を司る物質に含まれる正孔輸送性物質が炭素、水素、窒素原子からなり、その仕事関数が3.4 eV以上6.5 eV以下でガラス転移温度または結晶転移温度が90℃以上であることを特徴とする発光素子、およびそれから得られたディスプレイおよびバックライト。

求の範囲】

1】陽極と陰極の間に発光を司る物質からなるを合わせた膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下、最大発光ピーク $0\sim 700\text{nm}$ の間にあり、発光効率が 0.1 以上である発光素子において、前記発光を司るまれる正孔輸送性物質が炭素、水素、窒素原子、その仕事関数が 3.4eV 以上 6.5eV 以下で転移温度または結晶転移温度が 90°C 以上であることを特徴とする発光素子。

2】発光を司る物質に含まれる正孔輸送性物質が 1500 以下であることを特徴とする請求項発光素子。

3】発光を司る物質に含まれる正孔輸送性物質数が $4.1\sim 5.9$ であることを特徴とする請求項の発光素子。

4】ガラス転移温度または結晶転移温度が 10 であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

5】発光を司る物質に含まれる正孔輸送性物質数が発光物質の仕事関数より低く陽極の仕事関数であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

6】発光を司る物質に含まれる正孔輸送性物質転移温度と結晶化温度の差が 30°C 以上であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

7】発光を司る物質に含まれる正孔輸送性物質ルバゾリル骨格を有することを特徴とする請求項の発光素子。

8】発光を司る物質が二層以上の積層構造からなる中の少なくとも一層が正孔輸送性物質からなることを特徴とする請求項1～6いずれかに記載の発光素子。

9】発光を司る物質が三層以上の積層構造からなる発光を司る物質が正孔注入と正孔輸送を司ることを特徴とする請求項1～6いずれかに記載の発光素子。

10】発光素子の輝度半減時間が 300 時間以上であることを特徴とする請求項1～8いずれかに記載の発光素子。

11】請求項1～9いずれかに記載の発光素子ことを特徴とするマトリックスおよび/またはト方式によって表示するディスプレイ。

12】請求項1～9いずれかに記載の発光素子ことを特徴とするバックライト。

【詳細な説明】

1】

【発する技術分野】本発明は、電気エネルギーを用いる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、照明、インテリア、標識、看板、電子ビルの分野に利用可能な面状発光体用の発光素子を用いたディスプレイおよびバックライトに関

する。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機発光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、多色発光が特徴である。この有機積層薄膜素子が高輝度に発光することは、コダック社のC. W. Tangらによって初めて示された(Appl. Phys. Lett. 51(12)21, p. 913, 1987)。

【0003】コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、 10V 程度の駆動電圧で $1000\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色発光が可能であった。この発明の特徴は、発光体であるトリス(8-キノリノラト)アルミニウムと陽極であるITOの間に正孔輸送層であるジアミン化合物を設けたことにあり、これによって飛躍的に発光輝度が向上した。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】正孔輸送材料の具体例としては、Tangが示したポルフィリン系化合物(特公昭64-7635号公報)、Q1-G-Q2(Q1及びQ2は別個に窒素原子及び少なくとも3個の炭素環-それらの少なくとも1個は芳香族のもの-を有する基であり、Gはシクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレン基または炭素-炭素結合からなる連結基である)(特公平6-32307号公報)、そして、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-フェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)(特公昭58-32372号公報)、ポリオスファゼン誘導体(Polymer Preprints, Japan Vol. 42, No. 7 p. 2861(1993)) α -NPD(特開平4-233194号公報、Polymer Preprints, Japan Vol. 43, No. 7 p. 2452(1994))、ポリビニルカルbazon(PVCz)(J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 4, No. 1, p. 135(1991))、ポリシラン(Appl. Phys. Lett. 59, p. 2760, 1991)、4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)(Appl. Phys. Lett. 65(7)15, p. 807, 1994)、4, 4', 4''-トリ(N-カルbazon)トリフェニルアミン(TCTA)(Adv. Mater. 6, No. 9, 677(1994))、ビストリフェニルアミンスチリル(第55回応用物理学会関連

連合会19a-H-9(1994))、トリフェニルアミンオリゴマー(特開平7-126615号公報)、テトラまたはヘキサアミン誘導体(特開平7-331238号公報)、*t*-BuTBATA(日本化学会1995春季年会1C128)、PTPDMA(第42回応用物理学会関連連合会28p-ZT-2(1995))をはじめ、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマ系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体などが示されている。これら有機積層薄膜発光素子用正孔輸送材料については、次世代表示デバイス研究会編集の「有機EL素子開発戦略」(サイエンスフォーラム社、1992年発行)の中に示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記の正孔輸送材料を使用した場合、実用的な耐久性を有する有機積層薄膜発光素子を得ることは難しい。その理由は、結晶化抑制など素子の形態保持に必要な耐熱性を持ちながら高い発光効率を発現できる正孔輸送材料がないためである。例えば、TPDは真空蒸着法によって薄膜を形成して素子作製した後に結晶化が起り、長期間の素子性能維持が困難であるという問題がある(結晶化現象については、Chemistry Letters, P969(1994)に述べられている)。この結晶化を抑制する手段として、正孔輸送材料の耐熱性(ガラス転移温度; T_g)向上が指針として挙げられる。実際TPDのガラス転移温度(T_g)である63℃より高い T_g を持つm-MTDATA($T_g=75^\circ\text{C}$)は、TPDと同等以上の素子特性を示し、結晶化も遅く素子特性も長期間安定であることが報告されている。しかし、その耐久性は実用性を考えるとまだ不十分である。また、近年では高いガラス転移温度を持つ α -NPD($T_g=92.6^\circ\text{C}$)、*t*-BuTBATA($T_g=200^\circ\text{C}$)やポリマー系のPTPDMA($T_g=191^\circ\text{C}$)、ポリフオスファゼン誘導体($T_g=132^\circ\text{C}$)は、ガラス転移温度は高く耐久性に優れることが期待できるが、実用的な素子特性(発光効率)を発現できていない。

【0006】これらの事実、正孔輸送材料の特定の特性のみを満足しても実用的な有機積層薄膜発光素子を得ることができないことを示している。素子特性では、一定輝度を発光させる時の駆動電圧と電流は低い方が高性能である。正孔輸送材料によって駆動電圧を下げるためには、(1)正孔輸送層の薄膜化、(2)高キャリア移動性、(3)適正なイオン化ポテンシャルが必要である。また、駆動電流を下げるためには、(4)リーク電流をなくし、効率的なキャリア再結合が行われなるような素子構成にする必要がある。従って、正孔輸送材料は、仕事関数(またはHOMO)、キャリア移動度、ガ

ラス転移温度、分子量、可視光線透過率、LUMO、薄膜形成能などの諸特性がお互いに効率よくバランスしていることが必要で、これを満足することによって実用的な素子特性(発光効率)が発現し、かつ長寿命の素子が得られるのである。

【0007】具体的には、仕事関数が適正で正孔の注入が効率よく行え、キャリア移動度も高く、キャリアの再結合を効率よく行える材料を使用してもガラス転移温度が低ければ初期特性が高くても急激な輝度低下やダークスポットの発生が起こってしまい実用的でない。また、いくらガラス転移温度が高くても、仕事関数が適正な値でなかったり、キャリアの移動度が低く、キャリアの再結合効率が低ければ、発光効率が下がるためジュール熱の発生が増え、ガラス転移温度を高くした意味がなくなってしまうし、高電界による素子の局所的な絶縁破壊現象も懸念される。その他にも真空プロセスを用いた場合には(現状では素子性能を考慮した場合、真空プロセスが高い性能を発現できる手法である)、本来の分子の形状を維持したまま真空蒸着が可能であることも重要な要件である。しかし、これらのバランスとはいかなるものであるかという定量的な指標やどのような材料がバランス要件を満たし得るかということについては全く知見がないのが現状である。

【0008】これが、従来技術では有機積層薄膜発光素子特性と耐久性の両方を満足する正孔輸送材料は見い出されていない理由である。

【0009】本発明は、正孔輸送材料におけるかかる問題を解決し、従来以上の低電圧、低電流下で高輝度発光が可能で(即ち高発光効率)、耐久性に優れた素子を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、陽極と陰極の間に発光を司る物質からなり、これらを合わせた膜厚が1 μm 以下、最大発光ピークが400~700nm、発光効率が0.1lm/W以上である発光素子において、発光を司る物質に含まれる正孔輸送性物質が炭素、水素、窒素原子からなり、その仕事関数が3.4eV以上6.5eV以下でガラス転移温度または結晶転移温度が90℃以上であることを特徴とする発光素子である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、アルミニウムなどの金属、そしてこれら金属とITOとの積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレン、ポリエチレンまたはドーピング処理を施したこれらの導電性ポリマ、そしてこれら導電性ポリマとITOと

の積層物など特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので特別な限定はないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば $300\Omega/\square$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では低抵抗基板の供給も可能になっていることから、 $20\Omega/\square$ 以下の基板を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $500\sim 3000$ オングストロームの間で用いられることが多い。ただし、大画面ディスプレイなど現状の低抵抗ITOの抵抗でも十分でない場合には、金属のガイド電極を設けることも可能である。また、ITOの基板はソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂などが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、ガラスの場合は 0.5mm 以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、ソーダライムガラスも使用可能である。この場合、 SiO_2 などのバリアコートをしたソーダライムガラスが市販されているのでこれを使用することがより好ましい。透明樹脂基板の材質としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ノルボルネン誘導体の開環重合体、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスチレン誘導体などが上げられるが、一般的には低抵抗のITOの薄膜形成が可能でそれに続くエッチング工程でも安定であることが必要であることから耐熱、耐薬品性の樹脂が特に好ましいが、表面コーティング技術を施すことによってこの問題を解決することも可能である。ITO膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。また、ITOをUV-オゾン処理することによりITO表面の清浄度を上げ、素子の駆動電圧を下げたり発光特性を安定化できることは、既に公知であるが、この事実は本発明においても適用可能である。

【0012】陰極は、効率よく電子を発光を司る物質または発光を司る物質に隣接する物質（例えば電子輸送層）に供給させなくてはならないので、電極と隣接する物質との密着性、イオン化ポテンシャルの調整などが必要になってくる。また、長期間の使用に対して安定な性能を維持するために大気中でも比較的安定な材料を使用することが特に望ましいが、保護膜などを使用することも可能であることから、これに限定されるものではない。具体的にはインジウム、金、銀、アルミニウム、鉛、マグネシウムなどの金属や希土類単体、アルカリ金属、あるいはこれらの合金などを用いることが可能であるが、素子特性を考慮するとマグネシウムやリチウム、カリウム、ナトリウムなどの低仕事関数金属を用いることが望ましい。しかし、これらの金属は非常に活性で

安定であることから銀やアルミニウムなどとの合金を用いることもできる。電極の作製には、抵抗加熱法、電子ビーム法、スパッタリング法、コーティング法などが用いられ、金属を単体で蒸着することも2成分以上を同時に蒸着することもできる。特に合金形成のためには複数の金属を同時に蒸着すれば容易に合金電極を形成することが可能であるし、合金を蒸着してもよい。陰極の厚さは、 50nm 以上あれば電極としての機能を十分果たす多くは通常は $100\sim 500\text{nm}$ 程度である。但し、陰極の抵抗値や保護的な意味合いがある場合には、 500nm 以上の電極とすることには何等問題はない。但し、膜形成に時間がかかるのとその時に素子に当たる輻射熱によって素子がダメージを受けるという問題があるため、通常は $100\sim 300\text{nm}$ の範囲で用いられるケースが多い。陰極は、単層でその機能を十分に発現できるものであれば、単層で用いることがプロセス上効率がよいが、不安定な電極材料を使用する場合（多くの場合そうであるが）には陰極の上にキャップ層を設けることができる。これは、大気中の酸素や水分など素子の劣化要因から電極を守る意味があり、これらの物質に対してバリア性があるものが用いられる。また、陰極を形成する前に有機物にドーパントをドーピングすることもできる。これは、陰極からの電子の注入効率を上げると共に電子輸送層のキャリア移動度を向上させる意味がある。具体的には、アルカリ金属ガス、アルカリ土類金属ガスやアンモニア蒸気に晒すことにより行うのであるが、この場合には不安定な金属を電極として使用しなくてはならないという問題がなくなるという特徴がある。

【0013】素子の膜厚（陽極/発光を司る物質/陰極を合わせて）は、通常 $1\mu\text{m}$ 以下である事が必要である。この内訳は、陽極と陰極の厚さがそれぞれ $0.2\mu\text{m}$ 程度で発光を司る有機物質の膜厚が $0.6\mu\text{m}$ 以下である。有機物は、電荷の移動度が低いので、駆動電圧を低くするためには膜厚は薄い方が好ましいが、余りに薄いと素子の短絡現象が起こるので、経験的には、 $0.03\sim 0.3\mu\text{m}$ が特に好ましい例としてあげることができる。但し、この膜厚の規定で重要なことは、有機薄膜の膜厚であって、電極が極端に厚い場合は、素子の膜厚は $1\mu\text{m}$ を越えることもありえる。

【0014】素子から発せられた光を認識するために、最大発光ピークは、 $400\sim 700\text{nm}$ の間にあることが必要である。但し、紫外光を発した場合でも蛍光体によって可視化される場合は、本発明における発光波長に限定されるものではない。具体的に可視化された色とは、赤、橙、黄、緑、青、紫色やその中間色、および白色発光としてである。色は用途や好みによって様々であるため特に限定できないが、一例としてフルカラーディスプレイに応用する場合は、赤、青、緑の三原色を用いることになる。

【0015】素子の発光効率は実用的な観点から考える

と0.1lm/W以上であることが必要である。ここでいう発光効率 η は、視感発光効率 η (lm/W) のことであり、その値は、 $\eta = \pi \times L_o / P_{in}$ で与えられる。ここで L_o は輝度 (cd/m²) であり、 P_{in} は単位面積に入力された電気エネルギー (W/m²) を現す。従って、素子の発光効率が高いほど低い消費電力で高い輝度が得られることになり、電池で発光させた場合などは長時間の発光が可能になるわけである。

【0016】素子の寿命の一つの尺度として、初期輝度が半減するまでの時間がある。素子寿命は用途によって輝度や半減時間に対する要求が異なるため一概に規定するのは難しいが、通常は300時間以上の駆動で輝度を50%以上維持していることが必要である場合が多い。輝度半減時間は、初期の輝度に大きく依存するため、同じ素子でも高輝度に発光させるとその半減時間は当然短くなる。ただし、輝度はその用途によって規定されるものであることから半減時間と輝度とは独立して考えなくてはならないものである。従って、いかなる輝度で発光させていても輝度の半減時間は長い方が素子の安定性や信頼性といった観点からは好ましい。一例としてフラットパネルディスプレイのような用途では50~300cd/m²程度の輝度が必要である。従って、この範囲の輝度で発光させて輝度半減までに300時間以上の時間がかかれば有用なる素子といえる。

【0017】発光を司る物質とは、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層、そして、4) 以上の組み合わせ物質を一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)~3)の多層積層構造の他に4)のように発光材料と正孔輸送性物質および/または電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。好ましくは、発光を司る物質が二層以上の積層構造からなり、その中の少なくとも一層が正孔輸送性物質からなるものであり、また発光を司る物質が三層以上の積層構造からなり、その発光を司る物質が正孔注入と正孔輸送を司る層を有しているものである。

【0018】正孔輸送層は、炭素、水素、窒素原子からなり、その仕事関数が3.4eV以上6.5eV以下でガラス転移温度または結晶転移温度が90℃以上である。即ち、正孔輸送性物質はその実用性から考えると基本的には、芳香族化合物であることが好ましいが、窒素原子を含むと更に好ましい。従って、炭素、水素、窒素が本発明において必須の要件となるが、更に特性を向上させる目的で化合物の電子状態や薄膜の形態を変化させるために酸素、硫黄、ハロゲン、硼素、燐、そして金属イオン原子が含まれていてもよい。これは、正孔を輸送するのに必要な特性を発現するのに必要な化合物の構成であるが、これだけでは十分とは言えない。これは本発光素子を発光させるためには、素子内に正孔を効率よく注入できなくてはならない、そのためには仕事関数を適

切な値にして注入障壁を下げなければならない。仕事関数の測定は、代表的には大気中紫外線光電子分光装置を用いて行うことができるが、本発明ではその絶対値よりも各層の仕事関数の相対値が重要である。従って、測定法は酸化還元電位測定やUPSのような測定法も使用できる。その値としては一般的には3.4~6.5eVの値をとるが、陽極の仕事関数の値によってその適性値は変化する。例えば、ITOが陽極である場合には、その仕事関数は4.7~5.3eVである場合が多いので、正孔輸送性物質の仕事関数は4.1~5.9であることが正孔注入を効率よく行う意味で好ましい。一般的には正孔輸送性物質の仕事関数が発光物質の仕事関数より低く、陽極の仕事関数より高いことが、好適な例としてあげることができる。以上の要件を満たして100nm以下の薄膜形成ができる材料であれば、素子として一応満足のできる初期特性を発現できる場合が多い。しかし、実用的な耐久性を持つ素子を得るためにはこれだけの要件を満たしていても不十分である。素子は発光しながら光にならないエネルギーはジュール熱となって素子を局部的に加熱することになる。その温度が材料のガラス転移温度や結晶転移温度を越えた時には結晶化による素子の破壊現象が見られるようになる。また、素子の屋外での使用時などでもかなりの高温条件で保存や駆動を強いられることになるため、正孔輸送性物質のガラス転移温度や結晶転移温度は、90℃以上であることが好ましい。さらに好ましくは100℃以上であるが、上限は特定されない。但し、真空蒸着を行う場合は分解することなく蒸着できることが必要である。従来、素子性能は高いがガラス転移温度が低いために耐久性に問題を抱えている素子は数多い。しかし、この結晶化の現象を表記するためには、ガラス転移温度や結晶転移温度の他にも示差走査熱量計(DSC)測定でアモルファス分子を測定したときに現れる結晶化温度(Tc)が重要になる。通常、ガラス転移温度(Tg)とTcの差が30℃以上あると結晶化の速度がかなり抑制されることからTgとTcの差を30℃以上にすることが耐久性向上には好都合な材料といえ、好ましい。

【0019】正孔輸送性物質の分子量は、1500以下であることが好ましい。この理由は、本発明における素子が高い素子特性を発現できる真空蒸着プロセスで作製されることを基本に考えているためである。即ち、分子量が大きすぎると化学構造を維持したまま薄膜形成することが困難になるためである。例えば、重量平均分子量が70万程度のポリビニルカルバゾールは、真空蒸着によって薄膜を形成し素子特性も発現するが、蒸着薄膜の分子量はかなり低下している。しかし、コーティング技術やCVD、蒸着重合で薄膜を形成する場合には特に分子量は制限されない。むしろ、分子量が高すぎると溶媒への溶解性が低くなりすぎてコーティングができないといった問題が起こることがある。

【0020】本発明で重要なことは、以上の要件が満たされた場合に、素子性能と耐久性を合せ持った素子を得ることが可能であるということを見出した点にある。これらの要件を満たした代表的化合物として、ビスカルバゾリル骨格を有する化合物を含有せしめることが好ましい。具体例としては、ビス（フェニルカルバゾール）、ビス（*o*-メチルフェニルカルバゾール）、ビス（*m*-メチルフェニルカルバゾール）、ビス（*p*-メチルフェニルカルバゾール）、ビス（*o*-メトキシフェニルカルバゾール）、ビス（*m*-メトキシフェニルカルバゾール）、ビス（*p*-メトキシフェニルカルバゾール）、ビス（*o*-ヒドロキシカルバゾール）、ビス（*m*-ヒドロキシカルバゾール）、ビス（*p*-ヒドロキシカルバゾール）、ビス（ナフチルカルバゾール）、ビス（メチルナフチルカルバゾール）、ビス（フェナントロリルカルバゾール）、ビス（エチルカルバゾール）、ビス（フェニルイミノジベンジル）、ビス（*m*-メチルフェニルイミノジベンジル）、トリス（フェニルカルバゾール）、トリス（メチルフェニルカルバゾール）、トリス（ナフチルカルバゾール）、トリス（メチルナフチルカルバゾール）、トリス（フェナントロリルカルバゾール）、トリス（エチルカルバゾール）、トリス（フェニルイミノジベンジル）、トリス（*m*-メチルフェニルイミノジベンジル）などを挙げることができる。これらの化合物は単独でも、フタロシアニン、金属フタロシアニン、ポルフィリン化合物、TPD、 α -NPD、*t*-BuTBAT A、TCTA、*m*-MTDATAなどの単量体やポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオールなどの高分子化合物などの既知の正孔輸送性物質と積層または混合しても使用できる。

【0021】積層を行った場合は、陽極に接する正孔輸送性物質の仕事関数は、陽極と発光物質の中間値をとることが好ましく、それぞれの仕事関数は、二層タイプの場合、陽極<第1正孔輸送層<第2正孔輸送層<発光層の順になることが好ましい。三層構造も好ましい形態としてあげることができるが、この時のそれぞれの仕事関数の関係は、陽極<第1正孔輸送層<第2正孔輸送層<第3正孔輸送層<発光層の順になることが好ましい。これら積層タイプの正孔輸送層における具体的な第1正孔輸送性物質（正孔注入材料とも呼ばれる）としては、フタロシアニン、金属フタロシアニン、ポルフィリン化合物、*m*-MTDATAなどの化合物が好適に用いられるがこれらに限定されるものではない。

【0022】本発明の正孔輸送性物質の薄膜形成は、主に真空蒸着法によって行われるが、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、溶液からのコーティングも可能である。コーティングの場合、本発明の正孔輸送性物質単独でのコーティングも可能であるが、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（*N*-ビニルカルバゾール）、ポリメチルメタクリレート、ポリ

ブチルメタクリレート、ノルボルネン誘導体の開環重合体、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などと共に溶媒に溶解または分散させてコーティングすることも可能である。正孔輸送層の厚さは、駆動電圧を考慮すると素子のリーク電流が増え出す「限界膜厚」まで薄くすることが望ましいが、素子の耐久性を考慮すると「限界膜厚」より厚くすることが好ましい。好ましい正孔輸送層の膜厚は、ITO基板の表面粗さや正孔輸送層の構成物質などによって変わるので限定できないが、経験的には10~500nm程度が好ましく、更に好ましくは20~200nm程度であることが多い。

【0023】発光層材料は主に以前から発光体として知られていたアントラセンやピレン、そして前述のトリス（8-キノリノラト）アルミニウム及びその誘導体の他にも、例えば、ビスチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。また発光層にはドーパントと称する化合物が微量添加されていてもよく、具体的にはルブレン、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、ジシアノメチレンスチリルピラン誘導体、ペリノン、ペリレン、クマリン誘導体、ジアザインダセン系誘導体、ジメチルアミノピラジンジカルボニトリル、ピラジンジカルボニトリル誘導体、Nile Red、ローダミン誘導体などの蛍光物質が使用できる。発光層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着法が簡便なことから使用される場合が多い。発光層の厚みは、発光を司る物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、経験的には10~1000nmの間から選ばれる。トリス（8-キノリノラト）アルミニウムの場合、膜厚は20~200nmが好ましく、30~150nmがより好ましい。

【0024】電子輸送層物質としては、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発

にくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として電子輸送能を持つ発光物質として、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、オキシニル錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン、オキサジアゾール誘導体、ダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体などがあるが特に限られるものではない。そして、該電子輸層物質は単層、混合いずれの形態も取り得ることが可能である。発光層や陰極との組み合わせで最適な形態を取り得

【025】かくして得られた本発明の発光素子を用いることによりマトリックスおよび/またはセグメント方によって表示するディスプレイまたはバックライトができる。ディスプレイはアクティブマトリックスまたは単純マトリックスのどちらの駆動方法でも使用できる。この場合も、正孔輸送材料のガラス転移温度は重要であり、高いほど瞬間輝度を高くすることができたディスプレイの高輝度や寿命に対して良い結果を与える。バックライトの場合は瞬間輝度は必要ないが、液晶ディスプレイ用のバックライトとして使用する場合は比較的高輝度の連続発光を必要とする。従ってこのような場合も、耐久性を考えるとガラス転移温度が高くなる望ましい。ディスプレイとしては、任意の形状とされた部分を順次または独立に発光させてもよい。バックライトとしては白色でもその他の色で発光させる。様々な表示部を見易くさせる用途として用いることができる。

【026】

【例】以下に実施例および比較例をあげて本発明を示すが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【027】実施例1

1cmに切り出したITO基板(15Ω/□, EB蒸着品、仕事関数4.87eV)を所定の形状にエッチングした後、アセトン、“Semico56Clean”で超音波洗浄し、続いてイオン交換水に浸し、イソプロピルアルコールで超音波洗浄してから熱メタノールに浸し、そして、洗浄されたITO基板にUV-オゾン処理してから真空蒸着装置に装着し、 2×10^{-4} Paで減圧にした。ビス(m-メチルフェニルカルバゾール(分子量512、仕事関数5.66eV、ガラス転移温度90.4℃、結晶化温度168℃)を100nm、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(仕事関数8.4eV)を100nm順次蒸着して積層したのち、5mm角の素子が得られるようにマスクを交換した。この状態でリチウムを1nm、アルミニウムを20nm蒸着して素子とした。本素子を大気中、40mA/cm²の定電流で2時間エージング処理を施した。本素子を真空セル中、4mA/cm²で定電流駆動したと

ころ、最大発光ピーク512nm、初期輝度46cd/m²(5.03V)で発光効率0.71lm/Wであったものが、303時間の発光で輝度は36cd/m²(6.68V)であった。

【0028】実施例2

3×4cmに切り出したITO基板(15Ω/□, EB蒸着品、仕事関数4.87eV)を所定の形状にエッチングした後、アセトン、“Semico56Clean”で超音波洗浄し、続いてイオン交換水に浸し、イソプロピルアルコールで超音波洗浄してから熱メタノールに浸した。そして、洗浄されたITO基板にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着装置に装着し、 2×10^{-4} Paまで減圧にした。銅フタロシアニン(仕事関数5.28eV)を20nm、ビス(m-メチルフェニルカルバゾール)を100nm、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを130nm順次蒸着して積層したのち、5mm角の素子が得られるようにマスクを交換した。この状態でリチウムを1nm、アルミニウムを20nm蒸着して素子とした。本素子を大気中、40mA/cm²の定電流で2時間エージング処理を施した。本素子を真空セル中、4mA/cm²で定電流駆動したところ、最大発光ピーク510nm、初期輝度80cd/m²(8.02V)で発光効率0.78lm/Wであったものが、302時間の発光で輝度は54cd/m²(8.31V)であった。

【0029】実施例3

実施例2でエージング処理を施さなかった以外は同様にして得られた素子を真空セル中、4mA/cm²で定電流駆動したところ、最大発光ピーク510nm、初期輝度118cd/m²(7.77V)で発光効率1.19lm/Wであったものが、302時間の発光で輝度は62cd/m²(8.15V)であった。

【0030】実施例4

実施例2で得られた素子を10mA/cm²で定電流駆動したところ、最大発光ピーク510nm、初期輝度217cd/m²(8.95V)で発光効率0.76lm/Wであったものが、302時間の発光で輝度は110cd/m²(9.49V)であった。

【0031】実施例5

3×4cmに切り出したITO基板(15Ω/□, EB蒸着品、仕事関数4.87eV)を所定の形状にエッチングした後、アセトン、“Semico56Clean”で超音波洗浄し、続いてイオン交換水に浸し、イソプロピルアルコールで超音波洗浄してから熱メタノールに浸した。そして、洗浄されたITO基板にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着装置に装着し、 2×10^{-4} Paまで減圧にした。ビス(ナフチルカルバゾール(分子量584.7、仕事関数5.79eV、ガラス転移温度146.6℃)を270nm、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを100nm順次蒸着して

積層したのち、5mm角の素子が得られるようにマスクを交換した。この状態でマグネシウムを50nm、アルミニウムを150nm、マグネシウムを100nm、アルミニウムを150nm蒸着して素子とした。本素子を大気中、40mA/cm²の定電流で2時間エージング処理を施した。本素子を真空セル中、4mA/cm²で定電流駆動したところ、発光中心波長512nm、初期輝度35cd/m² (10.94V) で発光効率0.25lm/Wであったものが、302時間の発光で輝度は20cd/m² (12.19V) であった。

【0032】比較例1

3×4cmに切り出したITO基板(15Ω/□, EB蒸着品、仕事関数4.87eV)を所定の形状にエッチングした後、アセトン、“Semico56Clean”で超音波洗浄し、続いてイオン交換水に浸し、イソプロピルアルコールで超音波洗浄してから熱メタノールに浸した。そして、洗浄されたITO基板にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着装置に装着し、2×10⁻⁴Paまで減圧にした。銅フタロシアニンを20nm、N,N'- (3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニルアミン (TPD) (仕事関数5.63eV、ガラス転移温度63℃) を250

nm、トリス (8-キノリノラト) アルミニウムを100nm順次蒸着して積層したのち、5mm角の素子が得られるようにマスクを交換した。この状態で順次マグネシウムを150nm、アルミニウムを150nm、マグネシウムを100nm、アルミニウムを150nm蒸着して素子とした。本素子を真空セル中、4mA/cm²で定電流駆動したところ、最大発光ピーク510nm、初期輝度114cd/m² (6.28V) で発光効率1.42lm/Wであったものが、67時間経過以降に発光が観測されなくなった。

【0033】比較例2

比較例1において駆動電流が8mA/cm²で定電流駆動以外は同様にしたところ、最大発光ピーク510nm、初期輝度243cd/m² (6.85V) で発光効率1.39lm/Wであったものが、67時間経過以降に発光が観測されなくなった。

【0034】

【発明の効果】本発明は、特定の正孔輸送性物質を使用することにより、高輝度、高発光効率で、しかも耐久性に優れた有機積層薄膜発光素子を提供できるものである。